

УДК 547.99, 547-38

**ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В РЕАКЦИИ
АРИЛИРОВАНИЯ ФОСФИНОВ ИОДОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ**

К.М. Изосимова, И.А. Миронова

Научный руководитель: профессор, д.х.н., А. Йошимура

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: kmi2@tpu.ru

**PREPARATION OF NEW QUATERNARY PHOSPHONIUM SALTS BY ARYLATION OF
PHOSPHINES WITH THE USE OF IODONIUM SALTS IN THE PRESENCE OF WATER**

K.M. Izosimova, I.A. Mironova

Scientific Supervisor: Prof., PhD. A. Yoshimura

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: kmi2@tpu.ru

Abstract. *Today quaternary phosphonium salts are used in various fields of science and technology, such as organocatalysis [1-4], medicine [5-7], corrosion inhibitors [8]. But at present, the methods of obtaining these compounds have disadvantage the use of an excess of strong bases [9-10]. We suggest a new environmentally friendly method of preparation of phosphonium salts using arylene's precursors – iodonium salts - in the presence of water with moderate to good yields up to 83%.*

Введение. Соединения поливалентного иода (СПИ) – это экологически безопасные, селективные, универсальные реагенты в органическом синтезе, поэтому их изучение и применение в различных химических трансформациях становится все более популярным [11]. Одним из представителей соединения поливалентного иода (III) являются бензиодоксолы. Новые производные бензиодоксолов – псевдоциклические арилбензиодоксоборолы – по сравнению с наиболее известными представителями (IBX, DMP) обладают высокой термической стабильностью, хорошей растворимостью и удобством в использовании. Интересной особенностью псевдоциклических арилбензиодоксоборолов является генерирование арина в мягких условиях реакции, по сравнению с другими методами генерации арина, где образование арина происходит в результате воздействия сильных оснований, высоких температур, или в результате фотолиза [12,13]. Данная работа посвящена исследованию реакционной способности псевдоциклических арилбензиодоксоборолов – (2-бороно-3-фторфенил)(мезитил)иодоний трифлат, (2-боронофенил)(мезитил)иодоний трифлат в реакциях с фосфинами с образованием четвертичных фосфониевых солей, которые в настоящее время имеют широкое практическое применение (в различных областях науки).

Экспериментальная часть. Для достижения поставленной цели нами были синтезированы на первом этапе 1-ацетокси-4-фтор-1Н-1λ³-бензо[d][1,2,3]-иодоксоборол-3-ол и 1-ацетокси-1Н-1λ³-бензо[d][1,2,3]-иодоксоборол-3-ол на втором этапе (2-бороно-3-фторфенил)(мезитил)иодоний

трифторметансульфонат и (2-боронофенил)(мезитил)идоний трифторметансульфонат (рис.1), реакционную способность которого в дальнейшем исследовали в реакциях с различными фосфинами.

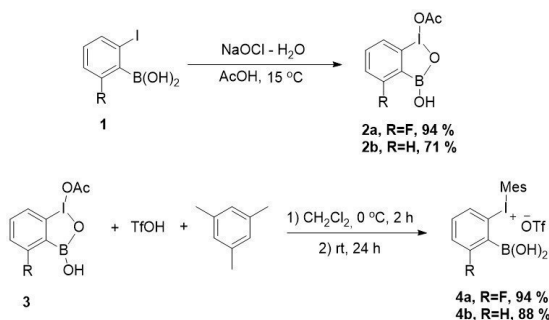


Рис. 1. Получение псевдоциклического арилбензиодоксборола

Результаты. На первых этапах по известной методике был получен (2-бороно-3-фторфенил)(мезитил)идоний трифлат, который в дальнейшем выступал в качестве модельного соединения в исследовании реакционной способности псевдоциклических бензиодоксборолов в реакциях с фосфинами. На следующих этапах синтезированные диарилиодоневые соли вовлекались в реакцию с Р-нуклеофилами в присутствии воды (рис.2).

По результатам проведенных экспериментов был определен наилучший растворитель и его оптимальное соотношение с водой: метилен хлористый: вода = 9:1. Следующим этапом данного исследования был синтез ряда производных фосфониевых четвертичных солей, а также изучение влияния заместителя в арильной компоненте фосфина на выход продукта реакции.

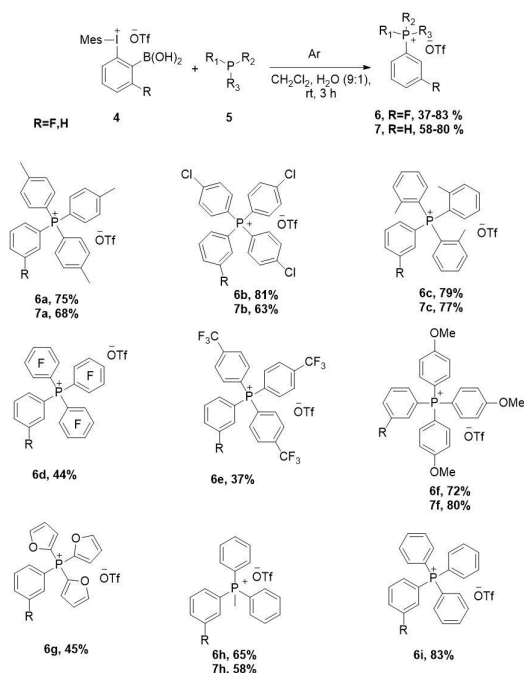


Рис. 2 Синтез новых четвертичных фосфониевых солей

Заключение. Исследован эффект растворителя в реакциях арилирования трифенилфосфина с использованием (2-бороно-3-фторфенил)(мезитил)идоний трифторметансульфоната в присутствии воды. Исследована реакционная способность (2-бороно-3-фторфенил)(мезитил)идония трифлата и (2-

боронофенил)(мезитил)иодония трифлата в реакциях с фосфинами в присутствии воды. Таким образом, продемонстрирован новый метод арилирования Р-нуклеофилов с помощью иодоневых солей. В результате были синтезированы новые четвертичные фосфониевые соли. Отметим, что выходы солей относительно одинаковы, и только в некоторых случаях они оказались низкими в виду некоторых причин (стерическая нагруженность, растворимость в органических растворителях).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu L., Yu, L., Liu J., Wang H., Zheng C., Zhao G. Enantioselective Vinylogous Mannich-type Reactions to Construct CF₃S-Containing Stereocenters Catalysed by Chiral Quaternary Phosphonium Salts // ASC. – 2020. – V.362, №9. – P. 1851-1857.
2. Hong H., Zheng C., Zhao G., Shang Y. Enantioselective Michael Addition Reactions to Construct SCF₃ containing Stereocenter Catalyzed by Chiral Quaternary Phosphonium Salts // ASC. – 2020. – V.362, №24. – P. 5765-5777.
3. Veronese L., Brivio M., Biajini P., Po R., Tritto I., Losio S. Boggioni, L. Effect of Quaternary Phosphonium Salts as Cocatalysts on Epoxide/CO₂ Copolymerization Catalyzed by salen-Type Cr(III) Complexes // Organometal. – 2020. – V.39, №14. – P. 2653-2664.
4. Chen L., Xiao B.X., Du W., Chen Y.C. Quaternary Phosphonium Salts as Active Brønsted Acid Catalysts for Friedel–Crafts Reactions // Org. Lett. – 2019. – V.21, №14. – P. 5733-5736.
5. Chen Y., Tan W., Li Q., Dong F., Gu G., Guo Z. Synthesis of inulin derivatives with quaternary phosphonium salts and its antifungal activity // Biological Macromolecules. – 2018. – V.113, №1. – P. 1273-1278;
6. Demir C., Süer C., Yapaöz, M., Kébir N., Okullu S., Kocagöz T., Eren T. Biocidal activity of ROMP- polymer coatings containing quaternary phosphonium groups. // Prog. Org. Coat. – 2019. – V.135. – P. 299-305;
7. Fu Y., Wang F., Sheng H., Xu M., Liang Y., Bian Y., Hashsham S., Jiang X., Tiedje J. Enhanced antibacterial activity of magnetic biochar conjugated quaternary phosphonium salt // Carbon. – 2020. – V.163. – P. 360-369;
8. Nahle A.H., Harvey T.J., Walsh F.C. Quaternary aryl phosphonium salts as corrosion inhibitors for iron in HCl // J. Alloys Compd. – 2018. – V.765. – P. 812-825;
9. Dhokale A., Mhaske S.P. Arylation: Arynes to Aryl-Phosphonates, -Phosphinates, and -Phosphine Oxides // Org. Lett. – 2013. – V.15, №9. – P. 2218-2212;
10. Remond E., Tessier A., Leroux F., Bayardon J., Juge S. Efficient Synthesis of Quaternary and P-Stereogenic Phosphonium Triflates // Org. Lett. – 2010. – V.12, №7. – P. 1568-1571;
11. Yoshimura A., Funchs J., Middleton K., Maaskaev A., Rohde G., Saito A., Postnikov P., Yusubov M., Nemykin V., Zhdankin V. Pseudocyclic Arylbenziodoxaboroles: Efficient Benzyne Precursors Triggered by Water at Room Temperature // Chem. Rev. – 2016. – V.116, №66. – P. 16738-16742;
12. Nemykin V., Maskaev A., Geraskina M., Yusubov M., Zhdankin V. Preparation and X-ray Crystal Study of Benziodoxaborole Derivatives: New Hypervalent Iodine Heterocycles // Inorg. Chem. – 2011. – V.50, №21. – P. 11263-11272;
13. Kamakar, R.; Lee, D. Reactions of aryne promoted by silver ions // Chem Soc. Rev. – 2016. – V.45, №16. – P. 4459-4470.